

Bemerkenswerte Umsetzungen in der Dicyclopentadienreihe*.

Von
J. Pirsch.

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke Ges. m. b. H. in Wien.
(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

α -Dicyclopentadien wie Dihydro- α -dicyclopentadien werden mit Peressigsäure in Eisessig ausschließlich in die entsprechenden Oxidverbindungen übergeführt, es unterbleibt also auffallenderweise die Acetolyse als Folgereaktion.

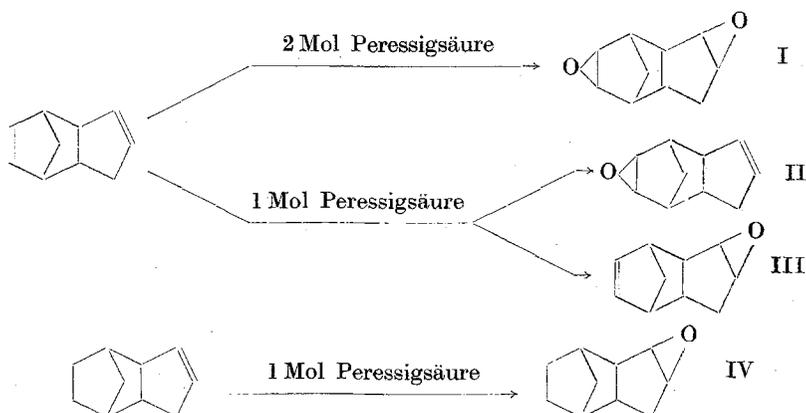
Darstellung von Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) durch Isomerisierung von Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd mittels Magnesiumbromid in absolut ätherischer Lösung.

Nach den bisherigen Erfahrungen¹ wirken alle organischen Persäuren auf Alkylen-Doppelbindungen gleichsinnig unter Bildung von Oxidverbindungen, falls im indifferenten Lösungsmittel die Umsetzung vorgenommen wird. Ansonsten kommt es unter dem acylierenden Einfluß etwa mit Peressigsäure in Eisessiglösung zur Acetolyse der primär gebildeten Alkylenoxyde und mithin zur Bildung der Acetylverbindungen der 1,2-Diole.

Im Widerspruch zu dieser Reaktionsregel verläuft die Umsetzung von α -Dicyclopentadien und Dihydro- α -dicyclopentadien mit Peressigsäure in Eisessig ausschließlich zu Alkylenoxydverbindungen. Das Stehenbleiben bei dieser Reaktionsstufe ist so ausgeprägt, daß trotz der acylierenden Vorbedingungen bei normalem vorsichtigem Arbeiten die Bildung der entsprechenden Glykolacetate unterbleibt. Dabei geht die Reaktion unter starker Wärmetönung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vor sich und läßt in fast quantitativer Ausbeute die Oxidverbindungen erhalten:

* Herrn Prof. Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag als Zeichen meiner Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

¹ B. A. Arbusow und B. Michailow, J. prakt. Chem. **127**, 97 (1930). — J. Böeseken und G. Schneider, J. prakt. Chem. **131**, 285 (1931).



Die vorzugsweise mit Peressigsäure billig dargestellten und in einfacher Aufarbeitung gewonnenen Oxido-Verbindungen stellen sehr erwünschte Zwischenprodukte in der Dicyclopentadien-Reihe dar.

Wohl erweisen sich die Oxido-Verbindungen aus der Dicyclopentadien-Reihe² gegen chemische Eingriffe äußerst resistent im Vergleich zur Reaktionsbereitschaft, mit der sonst die drei-ringgliedrigen Alkylenoxyde ausgezeichnet sind. Diese Reaktionsträgheit geht schon aus ihrer ausschließlichen Bildungstendenz zu Oxido-Verbindungen in essigsauerm Medium hervor, bei der eben die Acetolyse als Folgereaktion unterbleibt. Auch mit Aminen läßt sich der Sauerstoffdreiring der Dicyclopentadien-epoxyde nicht aufspalten, auf diesem direkten Wege lassen sich keine Aminoalkohole darstellen, wie diese sonst nach zahlreichen Literaturbeispielen³ oft leicht zu erhalten sind. Selbst extreme Bedingungen, wie etwa das Erhitzen auf 185° mit Diäthylamin beim Umsetzungsversuch von Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd sind ohne Einfluß, das Reaktionsgut bleibt dabei farblos, die Oxido-Verbindung läßt sich unverändert zur Gänze zurückgewinnen. Auch die katalytische Hydrierung⁴ unter verschiedenen Bedingungen⁵ versagt; die stark gespannte Sauerstoffbrücke wird nicht zum entsprechenden sekundären Alkohol aufspaltet. Schließlich sei erwähnt, daß bei Isomerisierungsversuchen zur Bildung von

² Hier sei auf die Literaturangabe von *H. Wieland* und *F. Bergel*, *Ann. Chem.* **446**, 13 (1926), hingewiesen: „Die Einwirkung von Benzopersäure auf Dicyclopentadien nach *Prileschajew* lieferte zwar die beiden zu erwartenden Oxyde $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, aber sie widerstanden dem weiteren Eingriff.“

³ Unter anderen *R. E. Lutz*, *J. A. Freck* und *R. S. Murphey*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2015 (1948). — I. G. Farbenindustrie A. G., E. P. 460 146 vom 18. 2. 1937.

⁴ *P. Weill* und *F. Kayser*, *Bull. soc. chim. France* (5) **3**, 841 (1936).

⁵ Die Druckhydrierungen bei höheren Temperaturen möchte ich mir noch vorbehalten.

Ketonen mit Silicagel zwischen 180 bis 250° die Oxido-Verbindungen bei teilweiser Zersetzung unverändert bleiben.

Die auffallend ausgeprägte chemische Indifferenz der Dicyclopentadienoxyde ist nur bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren nicht gegeben, hier genügt bereits mäßiges Erhitzen im wasserhaltigen Medium zur Bildung der entsprechenden 1,2-Glykole. Doch läßt sich im weiteren aus dem so gewonnenen trans 1,2-Glykolen, wie im Beispiel Dihydro- α -dicyclopentadiendiol eine Ketonbildung durch wasserabspaltende Mittel nicht erzwingen.

Hingegen gelingt es nach der Methode von *Tiffeneau*⁶, das Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd mittels wasserfreiem Magnesiumbromid in absolut ätherischer Lösung am Sauerstoffdreiring aufzuspalten und bei erhöhter Temperatur so in einem eleganten einstufigen Arbeitsgang die Ketonbildung zu bewirken. Dabei verläuft die Aufspaltung der Sauerstoffbrücke ausgesprochen in einer Reaktionsrichtung, so daß von den beiden möglichen Isomeren (-on-2 oder -on-3) nur das Dihydro- α -dicyclopentadien-on-(3) zu erhalten ist. Dieses Keton fällt nach dieser Darstellungsmethode bereits als sublimiertes Rohprodukt in Anbetracht seiner überaus hohen Molardepression (siehe in nächstfolgender Abhandlung) fast schmelzpunktsrein, dabei in sehr guter Ausbeute (90%), an. Es ist identisch mit dem Keton, das *K. Adler* und *G. Stein*⁷ auf dem etwas umständlichen Weg: Dihydro- α -dicyclopentadien mittels Selendioxyd in Acetanhydrid \rightarrow Dihydro- α -dicyclopentadien-ol-3-acetat \rightarrow Dihydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) \rightarrow Dihydro- α -dicyclopentadien-on-(3) \rightarrow Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) erhalten haben.

Das Magnesiumbromid in absol. Äther wurde nicht nach der Vorschrift von *M. Stoll*, *M. Hinder* und *L. Ruzicka*⁸ durch Umsetzung der Magnesiumspäne mit absolut ätherischer Lösung von Bromwasserstoff, sondern aus Äthylenbromid mit Magnesiumspänen in absol. Äther bereitet. Dabei bildet sich im Gegensatz zu älteren Literaturzitaten⁹ nach eingehenden Untersuchungen von *J. Meisenheimer*¹⁰ unter allen Bedingungen ganz reines MgBr₂-Diätherat, während nebenher bei der Temperatur des siedenden Äthers das Äthylengas entweicht. Diese Darstellungsweise von MgBr₂-Diätherat schließt — bei Anspringen der Reaktion — in sich das Kriterium für das Vorliegen einer vollkommen wasserfreien ätherischen Lösung und hat meines Erachtens noch weiter

⁶ *M. Tiffeneau* und *B. Tchoubar*, C. r. acad. sci., Paris **207**, 918 (1938); Chem. Zbl. **1939 II**, 2226.

⁷ Ann. Chem. **504**, 210 (1933).

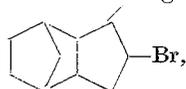
⁸ Helv. Chim. Acta **31**, 1178 (1948).

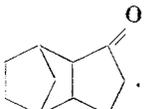
⁹ *F. B. Ahrens* und *A. Stapler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1296, 3259 (1905). — *C. A. Bischoff*, ibid. **38**, 2078 (1905).

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 720 (1928).

den bequemen Vorteil, daß bei genauer Einwaage von Äthylenbromid wie von *Grignard*-Spänen, vom letzteren 5% im Überschuß, der Gehalt an Magnesiumbromid festgelegt und im voraus die Gewähr einer vollkommen *neutralen* ätherischen Lösung gegeben ist.

Im selben Reaktionskolben erfolgt nunmehr das Zufließen der absolut ätherischen Lösung vom Epoxyd. Aus Dihydro- α -dicyclopentadien-oxyd bildet sich dabei ausschließlich die Verbindung von der Formel OMgBr



die sich nach Abdestillieren des Äthers bei höherer Temperatur zu  $\cdot \text{MgBr}_2$ isomerisiert. Diese Additionsverbin-

dung, ein blauviolett gefärbtes Kristallisat, ist auffallend hitzebeständig und selbst bei 140° im Vakuum nicht spaltbar. Mit Eis in Berührung gebracht, erfolgt hingegen sofort Hydrolyse zum Keton.

Bei der Einwirkung von genau 1 Mol Peressigsäure auf 1 Mol α -Dicyclopentadien bilden sich die beiden stellungsisomeren Monoxyde II und III in Konkurrenzreaktion, während die denkbare Bildung von Dioxyd (I) durch vorsichtig langsame Zugabe der Persäure (siehe in Versuchsteil) praktisch verhindert wird. Im Vakuum fraktioniert, sind schließlich Sublimat mit den Schmelzpunkten zwischen 78 bis 90° zu erhalten. Jedes der beiden Isomeren kann mengenmäßig mittels Hydrierung durch die stark unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit bei Anwendung eines Palladium-Bariumsulfatkatalysators bestimmt werden. Während nämlich die Wasserstoffaufnahme an der Doppelbindung im stark ringgespannten (2,1,2)-Bicycloheptan-System (Monoxyd III) sehr rasch vor sich geht, verläuft die Absättigung durch Wasserstoff an der Doppelbindung im spannungsfreien Fünfring (Monoxyd II) nebenher 6,7-mal langsamer. Durch Auswertung der Versuchsergebnisse, Hydrierungsgeschwindigkeit wie Menge des aufgenommenen Wasserstoffes, läßt sich der prozentuelle Anteil für beide Isomere berechnen. So liegen z. B. beim Sublimat vom Schmp. 85° 63% II und 37% III, und zwar als feste Lösung vor. Ein Umkristallisieren in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln zur Isolierung der einzelnen Isomeren ist zwecklos. Durch Phenylazid kann das Monoxyd III bei Raumtemperatur nach wochenlangem Stehen als im Petroläther unlösliches Dihydro-1,2,3-triazol quantitativ abgeschieden werden, während das Monoxyd II unter gleichen Bedingungen mit Phenylazid nicht reagiert und so frei vom Monoxyd III zu isolieren ist. Auf diese streng selektive Additionsbereit-

¹¹ Ann. Chem. 485, 241, 244 (1931).

schaft von Phenylazid haben bereits *K. Alder* und *G. Stein*¹¹ in diesem besonderen Fall sowie ganz allgemein an die Doppelbindung des stark ringgespannten Bicyclo-heptan-(1,2,2)-Systems hingewiesen.

Experimenteller Teil.

Dihydro- α -dicyclopentadienmonoxyd (IV).

26,8 g Dihydro- α -dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 50° werden in 50 g Eisessig bei 22° gelöst und mit 76 g 20%iger Peressigsäure (0,2 Mol) unter ständigem Turbinieren innerhalb 1/2 Std. versetzt. Die Reaktion springt bei 22° an. Die Kühlung ist so zu leiten, daß die Reaktion die Temp. von 30° nicht überschreitet. Nach Abkühlenlassen wird hierauf der Eisessig bei 10 Torr zwischen 16 bis 20° bei langsam ansteigender Badtemp. bis 30° abdestilliert und der farblose Rückstand (36 g), mit der 1 1/2fachen Gewichtsmenge Äther versetzt, unter vorsichtiger Zugabe von 30%iger Natronlauge alkalisch ausgeschüttelt. Die wäßr. Schicht wird abgelassen, die Ätherlösung mit wenig Chlorcalcium getrocknet. Man trennt vom Trocknungsmittel, destilliert den Äther ab und erhält nach Verjagen der letzten Ätherreste im Vak. einen weißen Kristallkuchen. In einem Sublimationsapparat, entsprechend der Ausführungsform nach *Diepolder*¹², kann die Sublimation bei 10 Torr bereits bei einer Badtemp. von 90 bis 110° vorsich gehen. Es verbleibt kein Rückstand. Die Ausbeute ist quantitativ¹³, das Sublimat bereits analysen- und schmelzpunktsrein, Schmp. 100°. Ein Umkristallisieren, etwa aus Methanol, erübrigt sich.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 79,55, H 9,44.

α -Dicyclopentadiendioxyd (I).

26,4 g α -Dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 31,5° werden in 30 g Eisessig bei 22° in Lösung gebracht und mit 152 g 20%iger Peressigsäure (0,4 Mol) unter Turbinieren innerhalb 1/2 Std. versetzt. Durch Kühlung ist auch hier die Reaktionstemp. unter 30° zu halten. Analog wie bei der Darstellung von Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd erfolgt die weitere Aufarbeitung. Die fast weiße kristalline Ausscheidung mit Schmp. 179 bis 183° wird zwecks Reinigung bei 10 Torr bei einer Badtemp. zwischen 120 bis 135° sublimiert. Analysenrein mit Schmp. 189°. Die Ausbeute ist fast 100%ig.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,2). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,29, H 7,59.

Darstellung der beiden isomeren α -Dicyclopentadienmonoxyde (II und III).

26,4 g α -Dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 31,5° werden in 30 g Eisessig bei 12° gelöst und diese Lösung mit genau 0,2 Mol, also mit 76 g 20%iger Peressigsäure im kontinuierlichen Zufluß innerhalb von 3 bis 5 Stdn. unter Turbinieren versetzt. Dabei ist für eine sorgfältige Kühlung zu sorgen,

¹² Chem.-Ztg. 35, 4 (1911).

¹³ Bezogen auf den tatsächlichen Gehalt an Dihydro- α -dicyclopentadien. Bei der katalytischen Hydrierung von α -Dicyclopentadien zu Dihydro- α -dicyclopentadien verläuft zu ungefähr 2% nebenher die Bildung des Tetrahydro- α -dicyclopentadiens. Zur Vorsicht wurde um weitere 2% mehr hydriert. Das Tetrahydro- α -dicyclopentadien destilliert mit dem Eisessig im Vak. angenehmerweise mit über.

damit bei der hohen Reaktionstönung von 45 Cal pro 1 Mol die Temp. von 18° nicht überschritten wird. Nach mehrstündiger Wartezeit erfolgt die analoge Aufarbeitung wie nach dem 1. Beispiel. Durch fraktionierte Sublimation im Vak. sind schließlich Sublimate mit den Schmp. 78 bis 90° zu erhalten. Der Hauptanteil (zirka 70%) des Sublimats mit Schmp. 85° besteht aus 37% III und 63% II. Die isomeren Monoxyde geben miteinander feste Lösungen, eine Trennung durch Umkristallisieren ist undurchführbar, jedes der Isomeren kann aber durch vorsichtig durchgeführte Sublimation angereichert werden.

Sublimat mit Schmp. 85°:

$C_{10}H_{12}O$ (148,2). Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 80,60, H 8,14.

Katalytische Hydrierung mit 0,3%igem Pd-Bariumsulfat:

Ber. bei *E* 11,06 g, 750 mm, 21°, 1825 ccm H_2 .

Gef. bei *E* 11,06 g, 750 mm, 21°, 1850 ccm H_2 .

Zuerst Hydrierungsgeschwindigkeit von 27,7 ccm pro 1 Min. durch 28,0 Min., dann rascher Abfall der H_2 -Aufnahme auf konst. 3,6 ccm pro 1 Min., mithin liegen vor 37% III und 63% II.

Isolierung von α -Dicyclopentadienmonoxyd (II).

2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonandien-7,8-epoxyd-(3,4).

Bei etwas abgeänderter Vorschrift nach K. Alder und G. Stein¹¹ wurden 12,3 g des Isomerengemisches der α -Dicyclopentadienmonoxyde II und III in 30 ccm Petroläther gelöst und dieser Lösung Phenylazid in 20%igem Überschuß (ber. auf III) beigefügt. Nach 3 Wochen wurde die weiße kristalline Ausscheidung der Hydrotriazol-Verbindung von α -Dicyclopentadienmonoxyd III abgesaugt und mit Petroläther gewaschen (Ausbeute 8,5 g), das Petrolätherfiltrat im Vak. eingengt. Man fraktioniert hierauf den Kolbenrückstand bei möglichst tiefer Badtemp. im Vak. ab, wobei das überschüssige Phenylazid als Vorlauf übergeht. Das anschließend gewonnene Sublimat wird noch zweimal bei 10 Torr zwischen 80 bis 100° Badtemp. sublimiert. Schmp. 80,5°.

$C_{10}H_{12}O$ (148,2). Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 80,63, H 8,25.

Hydrierung von α -Dicyclopentadienmonoxyd (II) zu

2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonen-3,4-epoxyd.

3,22 g α -Dicyclopentadienmonoxyd, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden in Gegenwart von 0,3 g 3%igem Pd-Bariumsulfat bei 740 mm und 22° innerhalb von 3 Stdn. hydriert. Wasserstoffverbrauch 532 ccm, ber. 539 ccm. Vom Katalysator befreit, wird das alkohol. Filtrat im scharfen Vak. bei tiefer Temp. eingengt. Das so anfallende Kristallinat sublimiert bei einer Badtemp. von 80 bis 100° bei 10 Torr über. Ausbeute 2,95 g, Schmp. 119°.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 79,62, H 9,41.

*Isomerisierung von Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd zum Keton
Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3).*

Bereitung des Magnesiumbromid-Diätherats: 2,43 g Mg-Grignard-Späne (0,1 Atom) werden in einer mit trockener Luft erfüllten Schbiffapparatur mit 20 ccm absol. Äther versetzt und hierauf durch Zutropfen einer Lösung

von 17,8 g Äthylenbromid (0,1 Mol-5%) in 150 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Nach Beendigung der lebhaften Umsetzung unter Äthylengasentwicklung wird die ätherische Lösung auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Std. erwärmt. Die Äthylenentbindung kann volumetrisch verfolgt werden. Als Bodenschicht von ungefähr 30 ccm liegt die Hauptmenge von MgBr_2 -Diätherat vor.

Isomerisierung: Zu dieser ätherischen Magnesiumbromidlösung läßt man nunmehr eine Auflösung von 12,0 g Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd (0,1 Mol-25%) in 60 ccm absol. Äther bei Raumtemp. zutropfen. Jeder einfallende Tropfen bewirkt eine weiße Ausscheidung, die jedoch beim Schwenken in Lösung geht. Keine Selbsterwärmung. Nunmehr wird durch 4 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt, wobei sich die Bodenschicht allmählich verstärkt. Hierauf wird der Äther abdestilliert und der Kolben durch weitere 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Der bisher flüssige Kolbeninhalt erstarrt allmählich dabei zu einer körnig-kristallinen Masse, die sich von weiß in blauviolett verfärbt. Nunmehr wurde das Kristallinat im Vak. von 10 Torr auf 140° im Ölbad durch 1 Std. erhitzt. Farbe und Gewicht bleiben unverändert. Bildung eines Destillats oder Sublimats ist nicht zu beobachten. Die Ausbeute entspricht der Erwartung: gef. 30,1 g, ber. 30,4 g. Die $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{MgBr}_2$ -Additionsverbindung ist also äußerst hitzebeständig, in Äther löslich, geruchlos, hingegen tritt bei Berührung mit Eis sofort der typische Ketongeruch auf.

Das Kristallinat wird gepulvert, portionenweise in eine Äther-Eis-Mischung, der etwas verd. Salzsäure beigefügt ist, eingetragen. Nach Ausschütteln wird die wäßr. Schicht abgelassen, die ätherische Lösung mit wenig Soda-lösung alkalisch ausgeschüttelt. Mit Natriumsulfat getrocknet, wird anschließend das Ätherfiltrat im Vak. eingeeengt. Der dabei anfallende Kristallkuchen wird bei 10 Torr zwischen 100 bis 110° sublimiert. Ausbeute $10,8 \text{ g} = 90\%$. Schmp. 96° . Der in geringer Menge verbliebene ölige Rückstand destilliert zum Teil bei 145° , das Destillat davon erstarrt nicht. Zur Reinigung sowie zur Überprüfung, ob etwa ein Isomerenmisch vorliegt, wurde das Keton mit dem Schmp. 96° in sein Semicarbazon übergeführt.

Semicarbazon: 10 g Keton wurden in 100 ccm 96%igem Alkohol gelöst, 10 g Semicarbazid-chlorhydrat und 12 g Kaliumacetat (wasserfrei) der Lösung beigefügt und diese Mischung 1 Std. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde die steife Masse abgesaugt, vorerst mit Alkohol, dann mit kaltem, schließlich mit heißem Wasser gewaschen. Das alkohol. Filtrat wurde bei 400 Torr eingeeengt, hierauf mit dem wäßr. Filtrat vereinigt, nochmals, und zwar bei 100 Torr, eingeeengt und wurden so weitere Anteile an Semicarbazon gewonnen. Gesamtausbeute von Semicarbazon 13,3 g statt 13,8 g. Die so erhaltenen Semicarbazonfraktionen wurden getrennt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, die Filtrate davon im Vak. eingeeengt, die dabei anfallenden Kristallinate wieder umkristallisiert, deren Mutterlaugen weiterverarbeitet usw. Alle Kristallfraktionen zeigten denselben Schmp. bei geringer Zersetzung von 200° wie das Semicarbazon des nach der Vorschrift von *K. Alder* und *G. Stein* gewonnenen Ketons, auch die Mischschmp. mit dem „*Alder*“-Semicarbazon zeigten keine Depression. Es liegt also einheitlich das Semicarbazon des Tetrahydro- α -dicyclopentadienon-(3) vor.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (207,27), bei 100° getrocknet. Ber. N 20,22.

Gef. N 20,22, 20,04.

Keton, reinst: Ein Teil Semicarbazon, im Wasser aufgeschlämmt, wurde nach Zusatz von 4 Teilen Oxalsäure der Wasserdampfdestillation unter-

worfen. Im geräumigen Kühlrohr setzt sich das Keton als Sublimat ab und wird mit wenig Äther in Lösung gebracht. Mit Natriumsulfat getrocknet, davon getrennt, der Äther im Vak. verjagt, wird schließlich das Keton bei 10 Torr zwischen 100 und 110° Badtemp. sublimiert. Der Schmp. von 101° stimmt mit dem Schmp. des nach *K. Alder* und *G. Stein* gewonnenen Ketons überein.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 80,12, H 9,48.

Der Mischschmp. mit dem „*Alder*“-Keton zeigt keine Depression. Dieser Befund ist als weiteres Merkmal der Identität wohl unerlässlich, besagt aber im vorliegenden Falle deshalb nicht allzu viel, weil sehr oft bei kugelig gebauten Molekülen die Bildung fester Lösung mit Additivität¹⁴ der Schmelzpunktslage entsprechend dem molaren Mischungsverhältnis gegeben ist.

¹⁴ *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 349, 506, 816 (1933); **69**, 1323, 1330 (1936); Angew. Chem. **57**, 40 (1944).